

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY  
ORGANIZATION  
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER

WO 9606145A1

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>C09K 19/38, G11B 7/24, 7/00, G02F 1/1335, G11B 7/26, G08G 65/22</b>		<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 96/06145</b>
			<b>(43) International Publication Date:</b> 29 February 1996 (29.02.96)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/EP95/03176			<b>(81) Designated States:</b> CA, CN, JP, KR, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> With international search report.
<b>(22) International Filing Date:</b> 10 August 1995 (10.08.95)			
<b>(30) Priority Data:</b> 9401342 19 August 1994 (19.08.94) NL 9500503 14 March 1995 (14.03.95) NL			
<b>(71) Applicant (for all designated States except US):</b> AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL).			
<b>(72) Inventors; and</b> <b>(75) Inventors/Applicants (for US only):</b> WIT DE, Paulus, Pieter [NL/NL]; Klapstraat 46, NL-6931 CK Westervoort (NL). REESINK, Johan, Bernard [NL/NL]; Van Goyenstraat 52, NL-6921 LG Duiven (NL). GOETHALS, Eric, Jozef [BE/BE]; Huisgaverstraat 52, B-9750 Zingem (BE). LI-BISZOWSKI, Jan, Antoni [PL/PL]; Appartement 7, Polskiej Organizacji Wojskowej Street 29, PL-90-248 Lodz (PL). MIJS, Willem, Jacobus [NL/NL]; Bremlaan 1, NL-6891 AH Rozendaal (NL). STEENBERGEN, Andre [NL/NL]; Apeldoornseweg 108, NL-6814 BN Arnhem (NL).			
<b>(74) Agent:</b> SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis; Akzo Nobel N.V., Patent Dept. (Dept. APTA), P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem (NL).			
<b>(54) Title:</b> LIQUID-CRYSTALLINE POLYETHERS			
<b>(57) Abstract</b>  The present invention is in the field of liquid-crystalline polymers, notably liquid-crystalline polyethers. The polyethers according to the invention are obtained by polymerising a monomer mixture comprising an OH-containing compound and a mesogenic group-containing mono-epoxide. Polyethers obtained from such a monomer mixture were found to have a high T <sub>g</sub> in spite of not having a particularly high molecular weight. Moreover, the polyethers according to the invention are mainly OH-terminated. The liquid-crystalline polyethers according to the invention are suitable for use in the retardation layers of LCDs, digital data storage such as on Compact Discs or digital films, low density digital storage, and analog data storage, while if dyes are present, films containing liquid-crystalline polyethers according to the invention are suitable for use as polarisers.			

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C09K 19/38

G11B 7/24 G11B 7/00

G02F 1/1335 G11B 7/26

C08G 65/22

[21] 申请号 95194670.6

[43]公开日 1997 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 1157004A

[22]申请日 95.8.10

[30]优先权

[32]94.8.19 [33]NL[31]9401342

[32]95.3.14 [33]NL[31]9500503

[86]国际申请 PCT/EP95/03176 95.8.10

[87]国际公布 WO96/06145 英 96.2.29

[85]进入国家阶段日期 97.2.19

[71]申请人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72]发明人 P·P·威特 J·B·里辛克

E·J·戈瑟尔斯

J·A·利比斯佐斯基 W·J·米吉斯

A·斯蒂恩伯杰恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 全 菁

权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 液晶聚醚

[57]摘要

本发明属于液晶聚合物领域，尤其液晶聚醚。让包括含 OH 的化合物和含产生内消旋基团的单环氧化物的单体混合物进行聚合反应获得本发明的聚醚。从这一单体混合物获得的聚醚被发现具有高的 T<sub>g</sub>，尽管没有足够高的分子量。而且，本发明的聚醚主要是 OH 封端。本发明的液晶聚醚适合用于 LCD 的阻滞层、数字数据贮存储器（如在光盘或数字胶卷上），低密度数字存储器，和模拟数据存储器，而如果存在染料，含本发明液晶聚醚的膜适合用作起偏振器。

## 权 利 要 求 书

1. 一种由一种单体混合物聚合获得的液晶聚醚，该混合物包括：

a) 含 OH 的化合物 和

b) 含产生内消旋基团的单环氧化物。

2. 根据权利要求 1 的液晶聚醚，其特征在于在单体混合物中环氧基/OH 基比例是在 10:1 - 2:1 范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的液晶聚醚，其特征在于含 OH 的化合物是符合下式的含一个 OH 的化合物：



其中：Z 表示 -H，-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>，-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>，具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或杂环化合物，-CH(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>，-C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>，-C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，-CH(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>，-C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 或 -C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，

Y 表示 -CH<sub>2</sub>-，-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-，-CH(CH<sub>3</sub>)-，-HC[-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-φ<sup>1</sup>-(Q)<sub>n</sub>-φ<sup>2</sup>-R<sup>1</sup>]-，其中各 Y 基团可以相同或不同，

m 表示 0 - 6 中的整数，前提条件是排除在 OH 基团的 α 或 β 位具有氧原子的化合物，

Q 表示 -C(O)-O-，-C=C-，-C=N-，-N=C-，-O-C(O)-，-C≡C- 或 -N=N-，

R<sup>1</sup> 表示 -O-R<sup>2</sup>，-NO<sub>2</sub>，-CN，-HC=C(CN)<sub>2</sub>，-C(CN)=C(CN)<sub>2</sub> 或 -R<sup>2</sup>，

R<sup>2</sup> 表示具有 1 - 15 个碳原子的烷基，-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>，-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> 或 -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH，

x 表示 0 - 6 中的整数，

k 表示 0 - 6 中的整数，条件是如果 R<sup>1</sup>=-O-R<sup>2</sup>，则 k 不是 0 或 1，

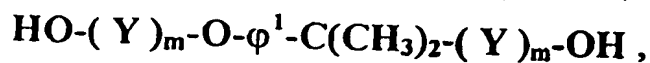
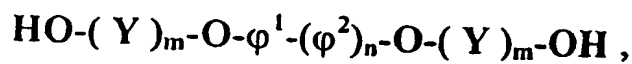
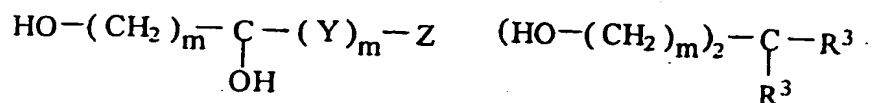
φ<sup>1</sup> 表示取代的或未取代的、具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或

杂环化合物,

$\varphi^2$  表示具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或杂环化合物,

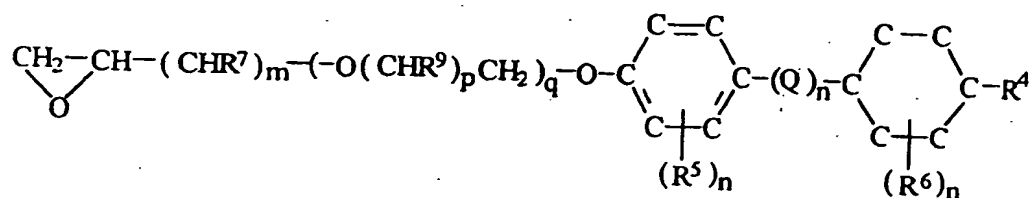
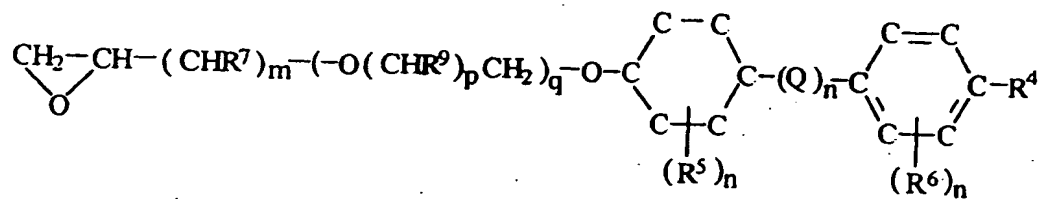
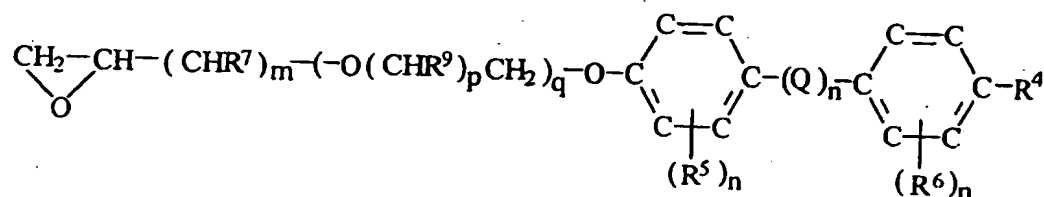
n 表示 0 或 1。

4. 根据权利要求 1, 2 或 3 的液晶聚醚, 其特征在于含 OH 的化合物是符合下式中任何一个的化合物:



其中:  $\text{R}^3$  表示具有 1 - 6 个碳原子的烷基, 和 Z, Y,  $\varphi^1$ ,  $\varphi^2$ , 和 m 具有与以上通式中相同的定义, 其中数字 m 可以相同或不同。

5. 根据前述权利要求 1 - 4 中任何一项的液晶聚醚, 其特征在于含产生内消旋基团的单环氧化物满足下式中的一个:



其中 Q 表示 -C(O)-O-, -C=C-, -O-C(O)-, -N=C-, -C=N-, -C≡C- 或 -N=N-,

$\text{R}^4$  表示 -O-R<sup>8</sup>, COO-R<sup>8</sup>, OCO-R<sup>8</sup>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -HC=C(CN)<sub>2</sub>, -C(CN)=C(CN)<sub>2</sub> 或 -R<sup>8</sup>,

$R^5$  表示具有 1 - 5 个碳原子的烷基,

$R^6$  表示具有 1 - 5 个碳原子的烷基,

$R^7$  表示 -H 或  $CH_3$ ,

p 是 1 - 7,

q 是 0 - 3,

$R^8$  表示具有 1 - 15 个碳原子的基团,

$R^9$  表示 -H 或烷基, 和 n 和 m 具有与以上通式中相同的定义。

6. 根据前述权利要求 1 - 5 中任何一项的液晶聚醚, 其特征在于含产生内消旋基团的环氧化物包括沿该产生内消旋基团的长轴定向的永久偶极矩。

7. 根据权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在阻滞层中的用途。

8. 一种阻滞层, 其中使用根据权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

9. 根据权利要求 8 的阻滞层, 其中使用具有手性中心的液晶聚醚。

10. 根据权利要求 8 或 9 的阻滞层, 其中使用交联的或可交联的液晶聚醚。

11. 根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在光盘中的用途。

12. 一种数字胶卷, 其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

13. 根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在数字胶卷中的用途。

14. 一种光盘, 其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

15. 根据权利要求 13 的光盘, 其中液晶聚醚是垂直取向的和其中存在二向色性染料。

16. 一种模拟数据存储媒体, 其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

17. 根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在模拟数据存储媒体中的用途。

18. 根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在人可读、可重写

显示器中的用途。

19. 一种人可读、可重写的显示器，其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

20. 一种起偏振器，其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

21. 一种起偏振器，其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的交联的或可交联的液晶聚醚。

22. 一种根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚在起偏振器中的用途。

23. 一种制备液晶聚醚的方法，其中包括 a) 含 OH 的化合物和 b) 含产生内消旋基团的环氧化物的单体混合物在阳离子聚合引发剂存在下进行聚合反应。

24. 一种胆甾型反射器，其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

25. 一种胆甾型起偏振器，其中使用根据前述权利要求 1 - 6 中任何一项的液晶聚醚。

# 说明书

## 液晶聚醚

本发明属于液晶聚合物领域，尤其液晶聚醚领域。

液晶聚醚可从 EP-A2-0 274 128 , Makromol. Chem. Rapid. Commun.(大分子化学通讯) 14(1993), 251-259 和 Eur. Polym. J.(欧洲聚合物期刊), Vol.21, No.3(1985), 259-264 中加以了解。这些出版物公开了液晶聚醚，它们是由阳离子开环聚合反应获得的。然而，所有上述液晶聚醚的  $T_g$  在  $-29^{\circ}\text{C}$  和  $12^{\circ}\text{C}$  范围内，因而不适合用于各种光学应用，如 LCD 的阻滞层，在例如光盘和数字胶卷(磁带)上的光学数据存储器，和模拟数据存储器。也已知通过取代聚表氯醇的 Cl 基团而获得的液晶聚醚。尽管这一方法有可能获得高的  $T_g$ ，但该  $T_g$  取决于取代度和很难再现。

本发明提供了具有室温和室温以上( $23-70^{\circ}\text{C}$ )的  $T_g$  的液晶聚醚。可以容易地提高具有大约室温的  $T_g$  的那些聚醚的  $T_g$  和/或稳定性。

根据本发明的聚醚是由包含：

a)含 OH 的化合物 和

b)含产生内消旋 (mesogenic) 基团的单环氧化物

的单体混合物进行聚合反应获得的。

从这一单体混合物获得的聚醚被发现具有高  $T_g$ ，即使它们的分子量不太高。分子量越高，该聚合物的粘度越高。由于液晶聚醚在光学应用如数据存储器和阻滞层中的使用要求该聚醚完全取向，因此，重要的是它在  $T_g$  和  $T_c$ (发生取向的温度)之间不具有太多的粘度，否则不可能获得均匀的取向，或者取向进行得太缓慢以致于工业应用变得不可能。

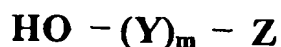
当让含产生内消旋基团的单环氧化物和含 OH 的化合物进行聚合反应时，该反应主要由所谓的活化单体机理来进行。在这一反应中使用阳离子聚合反应的催化剂，如  $\text{HBF}_4$ ， $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ， $\text{HSbF}_6$ ， $\text{HPF}_6$ ，和类似物。有关这类聚合反应机理的更加详细的信息可参考 Makromol. Chem.(大分子化学)，Makromol. Symp.(大分子论文集) 13/14(1988)，203-210，

Makromol. Chem.(大分子化学), Makromol. Symp.(大分子论文集) 32(1990), 155-168 和 ACS Pol. Preprints (ACS 聚合物预印集) 31 卷, No.1(1990), 89-90。现已发现, 当使用含 OH 的化合物与含产生内消旋基团的单环氧化物的比例在 1:10 - 1:2 范围内的单体混合物时, 该活化单体机理仍在很大程度上支配该聚合过程。结果是副反应(主要是环状齐聚物的形成)被抑制到形成窄分子量分布的聚合物的程度。此外还发现, 当使用 1:5 - 1:2 的比例时, 环状齐聚物很难或根本无法检测到。而且, 几乎全由活化单体机理形成的聚醚基本上是 OH 封端的, 这在当聚醚需要进一步聚合或交联, 例如为获得较高的 Tg 和/或增强的稳定性时会获得许多益处。

在 EP-A2-0469 492 中提到了加合物, 它们是通过如下方法制备的: 让具有一个以上的相邻环氧基的环氧树脂与含有两个或多个可与环氧基反应的氢原子的化合物进行反应, 将所形成的加合物乙烯基化, 和让乙烯基化的加合物与烯属不饱和单体进行共聚合反应, 其中所使用的化合物中一种或多种含有产生内消旋基团。在该公开物中描述的加合物用于可热固化混合物中, 该混合物能够用于涂料, 铸塑物, 封铸材料, 挤塑材料, 模塑制品, 拉挤成型品, 电工和结构层压材料或复合材料。在该公开物中没有提到或提示这些加合物在光学应用中的使用。产生内消旋基团引入到加合物中以改进所得到的热固化物的机械性能。

在根据本发明的聚醚中, 实际上可以使用任何含 OH 的化合物, 含单个 OH 的化合物和含两个和三个 OH 的化合物。例子包括脂族醇类, 二元醇类, 三元醇类, 丙烯酸酯醇类, 含产生内消旋基团的醇类, 和含 OH 基团的芳族化合物 (OH 在该化合物的非芳族部分上)。

尤其合适的含单 OH 的化合物是符合以下通式的那些:



式中: Z 表示 -H, -O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>, -O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, 具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或杂环化合物, -CH(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 或 -C(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-





Y 表示  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{HC}[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\varphi^1-(\text{Q})_n-\varphi^2-\text{R}^1]-$ , 其中各 Y 基团可以相同或不同,

m 表示 0 - 6 中的整数, 前提条件是排除在 OH 基团的  $\alpha$  或  $\beta$  位具有氧原子的化合物,

Q 表示  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{C}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  或  $-\text{N}=\text{N}-$ ,

$\text{R}^1$  表示  $-\text{O}-\text{R}^2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{HC}=\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$  或  $-\text{R}^2$ ,

$\text{R}^2$  表示具有 1 - 15 个碳原子的烷基,  $-(\text{CH}_2)_k-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_k-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  或  $-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ ,

x 表示 0 - 6 中的整数,

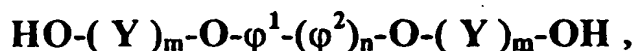
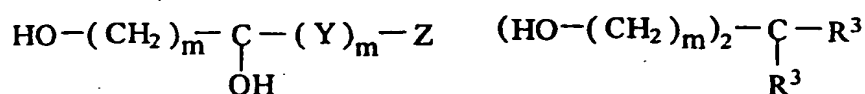
k 表示 0 - 6 中的整数, 条件是如果  $\text{R}^1=-\text{O}-\text{R}^2$ , 则 k 不是 0 或 1,

$\varphi^1$  表示取代的或未取代的、具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或杂环化合物,

$\varphi^2$  表示具有 4 - 10 个碳原子的环状、芳族或杂环化合物,

n 表示 0 或 1。

尤其合适的含二个 OH 的化合物是符合以下通式的那些:



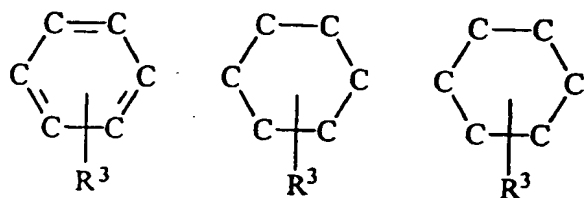
式中:  $\text{R}^3$  表示  $-\text{H}$ , 具有 1 - 6 个碳原子的烷基, 和 Z, Y,  $\varphi^1$ ,  $\varphi^2$ , 和 m 具有与以上通式中相同的定义, 其中数字 m 可以相同或不同。

如果含 OH 的化合物是丙烯酸酯醇, 将获得含丙烯酸酯基团的液晶聚醚。这些含丙烯酸酯基团的聚醚能够借助于 UV 引发剂进一步进行聚合反应, 或任意性地在添加二-和三丙烯酸酯类之后, 在取向后借助于 UV 辐射进行交联反应。按照这种方式能够提高聚醚的稳定性。此外, 含丙烯酸酯

基团的这些聚醚能够进行热聚合或与单丙烯酸酯类如丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯进行共聚合反应以提高分子量。而且，含丙烯酸酯基团的这些聚醚能够与二-或三丙烯酸酯类进行热共聚合产生网络结构。

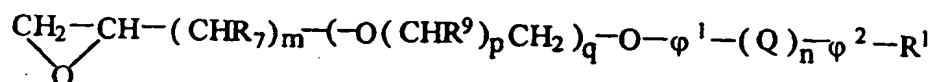
由含 OH 的化合物与含产生内消旋基团的环氧化物反应获得的聚醚基本上是 OH 封端的。比如说，可用(甲基)丙烯酸或甲基丙烯酸异氰酸基乙酯将聚醚的 OH 端基转化成(甲基)丙烯酸酯端基。如此获得的聚合物能够进行热或光化学聚合或交联，任意性地在添加单-，二-和三(甲基)丙烯酸酯之后。由这一聚合或交联反应能够获得提高的  $T_g$  和/或增强的稳定性，从而使  $T_g$  在室温左右的聚醚适合于在取向后需要较高稳定性的应用。

环状或芳族化合物  $\Phi^1$  和  $\Phi^2$  的例子包括：

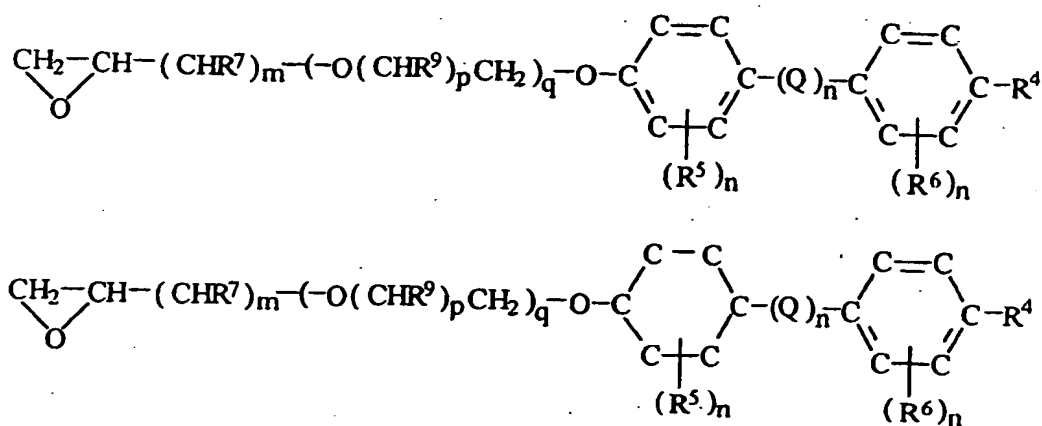


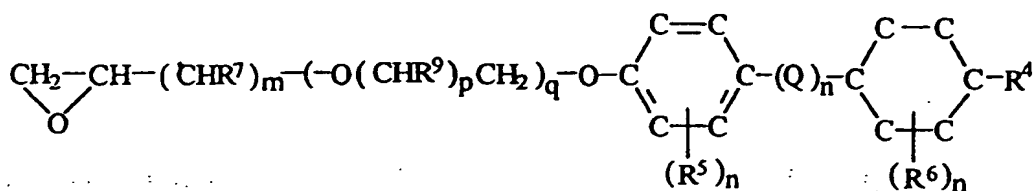
其中  $R^3$  表示具有 1 - 5 个碳原子的烷基。

合适的含产生内消旋基团的单环氧化物是满足下式的那些：



其中  $Q$ ， $R^1$ ， $n$ ， $\Phi^1$ ， $\Phi^2$ ，和  $m$  具有与以上通式中相同的定义， $R^7$  表示 -H 或  $\text{CH}_3$ ， $R^9$  表示 -H 或烷基， $p$  是 1 - 7 的整数和  $q$  是 0 - 3 的整数。尤其合适的是满足下式的含产生内消旋基团的环氧化物：





其中 Q 表示  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{N}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  或  $-\text{N}=\text{N}-$ ,

$\text{R}^4$  表示  $-\text{O}-\text{R}^8$ ,  $\text{COO}-\text{R}^8$ ,  $\text{OCO}-\text{R}^8$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{HC}=\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$  或  $-\text{R}^8$ ,

$\text{R}^5$  表示具有 1 - 5 个碳原子的烷基,

$\text{R}^6$  表示具有 1 - 5 个碳原子的烷基,

$\text{R}^7$  表示  $-\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ,

p 是 1 - 7,

q 是 0 - 3,

$\text{R}^8$  表示具有 1 - 15 个碳原子的基团,

$\text{R}^9$  表示  $-\text{H}$  或烷基, 和 n 和 m 具有与以上通式中相同的定义。

当然也有可能单体混合物中使用不同单环氧化物和含 OH 的化合物的混合物。还有可能在单体混合物中使用至多 25% 的非产生内消旋的单环氧化物。

$\text{R}^8$  基团的例子包括:

$-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ , 其中  $x = 1 - 14$ 。

这些  $\text{R}^8$  基团中的一些含有不对称碳原子。在许多应用如在 LCD 阻滞层中手性(仅仅左旋或右旋) $\text{R}^8$  基团的使用是有益的。

特别优选含有可极化的(polable)产生内消旋基团的液晶聚醚。在本文中的术语“可极化”是指在电场的影响下可取向。可极化基团含有一个或多个沿该产生内消旋基团的长轴或多或少定向的永久偶极矩, 以使得有正介电各向异性。这使得有可能通过使用静电场将液晶聚醚的膜取向。作为  $\text{R}^4$ , 可极化的产生内消旋基团含有, 例如  $-\text{CN}$  或  $-\text{NO}_2$  基团。对于可极化性的更详细信息可参考 Vertogen 和 de Jeu, Thermotropic liquid crystals(热致

性液晶), fundamentals (基础) (Springer(斯普林格出版社), 1987), pp.195-201。

正如以上所指出的, 根据本发明的液晶聚醚尤其适合用于光学应用。例如, 本发明的液晶聚醚主要适合用于 LCD 阻滞层。阻滞层的作用描述于 EP-A1-0565 182 和 EP-A3-0380 338, 它们描述了用于阻滞层的液晶聚合物。为了进一步说明, 参考这些专利出版物。根据本发明的液晶聚醚比 EP-A1-0565 182 中描述的液晶聚合物具有低得多的分子量, 因而在  $T_g$  和  $T_c$  之间具有低得多的粘度。这一低粘度能够使液晶聚醚快速均匀排列成具有所需旋转角度的向列结构。在  $90^\circ$  (或  $-90^\circ$ ) 旋转角的情况下, 该膜被称作“扭转向列型”; 若旋转角更大, 则该膜称为“超扭转向列型”。还有, 根据本发明的液晶聚醚适合用于没有扭转的阻滞层。在这种情况下, 液晶层的取向将是垂直(homeotropical)或均匀平面型。在超过  $360^\circ$  的旋转角下, 该结构在单一层内有一个以上全旋转。由全旋转的结构覆盖的长度被称作螺距。根据本发明的液晶聚醚能够用于制造厚度大于螺距的 5 倍的阻滞层。还发现有可能制造厚度为螺距的 20 倍的阻滞层。这类层的取向通常被称作胆甾型。因为根据本发明的液晶聚醚具有远远高于室温的  $T_g$ , 该(扭转)结构沿该层的所有表面适当地保持完整, 和液晶聚醚不必与低分子量液晶材料的情况一样被引入刚性单元中。当使用含丙烯酸酯基团的聚醚时这尤其相关, 因为这类聚醚能够在取向后交联。由于在单体混合物中可以使用不同的含 OH 的化合物和环氧化物的混合物, 阻滞层的双折射和分散能够准确地与合适的有源液晶单元匹配。通过改变产生内消旋基团, 该分散性能够加以变化。按照这种方式, 使用含有代替苯基的环己基或双环辛烷基团的产生内消旋基团将使得有可能改变该分散性。通过降低产生内消旋基团密度能够降低双折射。本发明还涉及含有本发明的液晶聚醚的阻滞层。在含有本发明液晶聚醚的阻滞层中双折射被发现显示出与 LCD 的商品低分子量材料相同的温度依赖性。

阻滞层按以下制造: 在两取向的基片之间涂敷薄薄一层的任意性含有单-, 二-或三-(甲基)丙烯酸酯的液晶聚醚。一般来说, 通过旋涂、丝网印刷、计量刮涂、熔融涂装或其它一些常规涂敷技术在取向基片的任一侧或两侧

提供液晶聚醚的薄层。两基片然后叠放在一起。为了设定阻滞层的厚度，可在两基片之间提供特定直径的间隔物。一般，为此使用玻璃、聚合物或硅石的球。接着，整体加热至  $T_g$  和  $T_c$  之间的温度(通常低于  $T_c$  约  $10^\circ\text{C}$ )，引起聚醚开始本身排列。含丙烯酸酯的聚醚能够借助于 UV 辐射进行交联。经冷却至室温后完全有序的结构被冻结，和获得保持其形状的稳定膜。基片可以是玻璃或塑料制的。如果基片是玻璃制的，优选使用厚度为  $20 - 500$  微米的薄玻璃基片。这使得阻滞层造得重量轻、薄和多少有些柔性。

已知各种技术可用来制造取向基片。例如，基片本身在单向摩擦。在这种情况下基片可由，例如，聚酰亚胺、聚乙烯醇、玻璃等制造。此外，该基片上可提供薄的取向层。这可以是可被摩擦的薄聚合物层，例如聚酰亚胺、聚乙烯醇等。此外，这一取向层可以是在低于  $90^\circ$ ，通常  $60^\circ - 86^\circ$  的角度下蒸发的  $\text{SiO}_x$  层。一般，柔性差的基片，如玻璃或石英，被用于  $\text{SiO}_x$  蒸发。这些取向技术对于熟练技术人员来说是已知的，这里不需要进一步说明。当然还有可能使用其它取向技术。

通过给两基片中的一个以不同于另一基片的取向方向可获得扭转结构。为了控制导向器的旋转方向(向左或向右)和/或获得大于  $90^\circ$  的旋转角，该液晶材料通常与手性材料混合：所谓的手性掺杂剂。通常，为此可使用任何光学活性的化合物。作为例子可以列举胆甾醇衍生物和 4-(4-己氧基-苯甲酰氧基)苯甲酸 2-辛基酯。一般来说，对于用作阻滞层的应用，使用相对于液晶材料总量至多为 5wt% 的手性掺杂剂。此外，在单体混合物中的一些化合物可被提供有手性中心。优选地，这通过提供有手性链的产生内消旋基团(基团  $R^6$ )或间隔物来实现，因为按这种方式转变温度几乎不受不利影响。以上已经描述了有手性链的产生内消旋基团的例子。由于在  $\alpha$ -位连接于环氧基的产生内消旋基团的碳原子也是不对称的，也可以使用它的手性变体。在这种情况下，可以使用在环氧基中有手性中心的含环氧基的产生内消旋基团。当然，手性中心也可以位于含 OH 的化合物中。

并不是必须使用两个基片来制造阻滞层。如果液晶材料自然而然地具有充分扭转的结构，则单个基片就足够了。如果在液晶材料中存在足够的手性掺杂剂，则能够获得充分扭转的结构，和层的厚度可以准确地控制。

正如以上所提到的，还有可能用本发明的液晶聚醚制造有极小螺距的层。这些所谓的胆甾型层 (layerst) 也能够用作胆甾型反射器或起偏振器。在这些情况下，比阻滞层的应用中使用更多的手性掺杂剂或有更高螺旋扭转能力的掺杂剂。

此外，根据本发明的液晶聚醚可用于数字数据存储器，如在光盘(CD，可记录型和可重写型)或数字胶卷上。数字胶卷可以是不同的形状，例如带、卡和盘，它们不能由 CD 标准所规定的方式进行写或读。尤其适合使用的是既没有交联也不可交联的聚醚。在这些 CD 或胶卷中的取向可以是垂直或均匀的平面型。对于数字媒体可以使用各种读取原理。例如，在垂直取向(即垂直于基片)的情况下，可以掺混入二向色性染料，使得有可能通过吸收的差异来读取数据。此外，在垂直以及均匀平面取向的情况下，对比度来自给出与垂直或均匀平面背景不同光程长度的凹槽或痕迹。由于光程长度的差异，入射光束落在凹槽附近的部分与落在凹槽内的部分相互之间有干扰。一般，该不同现象在 CD 内同时是活性的，因而不可能精确地讲出真正在何处产生对比度。

也发现，由于本发明的液晶聚醚的低粘度，有可能获得快速和尤其均匀的取向。

当该胶卷或 CD 含有二向色性染料时，它的取向将沿着与液晶聚醚的产生内消旋基团的相同的线进行。术语二向色性染料是指在取向介质(例如向列液晶相)中在所需波长范围内具有二色性比(吸收 $\parallel$  / 吸收 $\perp$ ) $>1$  的染料，吸收 $\parallel$ 表示与介质取向方向平行被极化的光的吸收率，吸收 $\perp$ 表示垂直方向被极化的光的吸收率。二向色性染料，换句话说，吸收光的一个极化方向远远大于其他方向。在未用过的胶卷或 CD 中，产生内消旋基团和二向色性染料分子与胶卷的表面垂直取向，因而二向色性染料分子仅仅吸收少量的入射光。(应该指出的是，光的极化方向与它的传播方向垂直，因为入射光在许多情况下垂直于胶卷的表面传播)。在胶卷或 CD 的局部加热或辐射(例如用激光)至  $T_c$  以上的情况下，垂直取向转变成各向同性的取向。快速冷却引起这一局部各向同性取向被冻结。在以各向同性方式写的痕迹或凹槽的情况下，二向色性染料同样各向同性取向，导致入射光的显著较

高的吸收。在各向同性状态下， $2/3$ 的二向色性染料分子—平均—以长轴处在 CD 表面上来排列(即平均  $1/3$  沿着该胶卷的平面的 x-轴和  $1/3$  沿着 y-轴)。入射光的极化方向现与二向色性染料分子的长轴平行，实现了高吸收。

二向色性染料能够与液晶聚醚混合或被引入液晶聚醚中。一般，可以使用任何二向色性染料，只要它能够足够稳定地被混合或引入到液晶聚醚中。作为被混入的合适二向色性染料的例子可列举由 Merck®制造的 D2，苏丹橙 G，和基于 croconium 和 squarilium 的染料。

如果使用其它读取原理而不是在垂直性介质中二向色性染料的吸收差异，那么二向色性染料是不必要的和液晶聚醚可以不同取向，例如均匀平面型。

借助于固态激光器写下数据要求液晶聚醚膜具有，或被赋予，近红外光吸收作用。一般这可通过掺混入或引入近红外吸收染料来实现。优选地，对于写入以及读取都能够使用同样的(二极管)激光器。由 CD 标准规定的 CD 是通过固态激光器来读取的。在读取原理是以垂直性介质中二向色性染料的吸收差异为基础的情况下，可以使用在写入过程中吸收激光和在读取过程中产生吸收差异的二向色性染料。在这种情况下，建议二向色性染料是基本上为二向色性但不完全取向，这样在写入的过程中将会吸收足够量的光。目标是在垂直(未用过的)状态下光吸收百分数在 2-40% 的入射光范围内。在能够混入的二向色性近红外染料当中有蒽醌染料：IR-750®，例如 Nippon Kayaku Co. Ltd.，LCD117，例如 Nippon Kayaku Co. Ltd.，squarilium 染料：NK-2772®，例如 Nippon Kankoh-Shikiso Kenkyusho Co. Ltd.，3-(7-异丙基-1-甲基)甘菊环-4-基-2-乙基-丙酸 正丁酯，在 EP-A2-0310080 中提到，croconium 染料：ST 172®，例如 Syntec。

对于高密度 CD，读取操作使用波长在 620-680nm 范围内的激光。当使用在这一范围内具有吸收最大值的二向色性染料时也可以使用本发明的液晶玻璃来制造以吸收差异原理为基础的高密度 CD。在这范围内具有吸收最大值的二向色性染料的例子包括：偶氮染料：SI-361®，例如 Mitsui Toatsu Chemicals GmbH，蒽醌染料：LCD 116®和 LCD118®，例如 Nippon Kayaku Co. Ltd.，M-137®，M-483®，SI - 497®，例如 Mitsui

Toatsu Chemicals GmbH, squarilium 染料: ST 6/2®和 ST 5/3®, 例如 Syntec.。当使用其它读取原理时, 620-680nm 吸收染料不必是二向色性的。

通常, 液晶聚醚/染料体系中数据的读取和写入可在不同波长下进行。在由吸收差异原理来读取的情况下, 二向色性染料将与写入光吸收染料一起使用。建议该写入光吸收染料几乎没有取向, 或者它不是完全二向色性的, 否则在写入过程中的吸收将不令人满意。为此原因, 优选在形状上没有伸长的染料(例如片状分子或球形分子)。这些写入光吸收染料能够被引入到液晶聚醚中或混入其中。

一般来说, 通过将聚醚的溶液涂敷在基片上和蒸发溶剂来制造胶卷或 CD。合适的基片包括 PET, PET-ITO, 金属, 玻璃, 乙酸纤维素, 聚碳酸酯, 聚碳酸酯-Al, 硅, 无定形聚烯烃, 等等。一般来说, 这些基片上提供薄薄的一层金属如铝或金。通常, 使用厚度为 0.2 - 10 微米的膜。

按照几种方式能够达到液晶材料的垂直取向:

1. 通过用垂直取向诱导表面活性剂处理基片的表面。这些可以尤其是硅烷类, 高级醇类和类似物, 例如正十二烷醇和 Liquicoat® PA, 例如 Merck。

2. 通过在磁场或电场中将液晶层极化 (poling)。电场可由电晕极化(使用尖针或细线作为电极)产生。在液晶层的另一侧应该有反电极(例如 ITO 层, 金属层或导电聚合物层), 从而使极化电场位于液晶层的上方。此外, 可在液晶层的各侧提供导电层, 并对其施加电场。

当由表面处理制造垂直性胶卷时和在极化情况下, 聚醚膜的粘度和层厚是重要的。

均匀平面型取向同样能够通过表面处理, 或通过剪切来获得。由于本发明的液晶聚醚在  $T_g$  和  $T_c$  之间具有低的粘度, 它们能够被制成细的均匀平面型胶卷或 CD。

由于极化是获得均相的垂直取向的最容易方式之一, 对于数字数据存储器来说优选使用可极化的液晶聚醚。这类聚醚已在前面描述了。

本发明的液晶聚醚能够容易地制成均相的光散射膜, 在添加合适的染



料之后它允许用激光器或一些其它热源进行局部各向同性写入。尤其适合使用的是没有交联或不能交联的聚醚。所以，本发明的液晶聚醚对于低密度数字存储器和模拟数据存储器也是可行的。术语模拟数据存储器同时指人可读取、可再写的显示器如智能卡和温度试纸以及机器可读取媒体(如能够用条形码读取器读取的媒体，例如标签)。通过由旋涂、计量刮涂、熔融涂装、丝网印刷或任何其它普通涂敷技术在基片上涂敷来制造膜。合适的基片是 PET，玻璃，聚碳酸酯，PVC，ABS，聚苯乙烯，金属和纸张。该膜可以具有不同的格式，如盘、卡和带。均相散射膜是通过将该膜加热至高于  $T_c$  的温度，然后让其冷却至室温而获得的。小区域的产生得到了散射结构。

为了在已写过的部分和未用过的部分之间提高对比度，能够在液晶聚醚层下方涂敷对比层。这可以是反射层，它可以是任何反射光的材料。例子包括金属基片或铜、铝、金、银、镍、钢、镀敷金属的塑料基片的箔，或诸如镀铝的 PET，镀金属的纸张，金属涂敷的金属或塑料基片的箔，如在汽车工业上使用的那些。此外，对比层可由具有低折射指数的层制造，例如薄的空气层。该液晶聚醚层上可提供保护涂层。

如果环氧官能化的和/或含 OH 的二向色性染料分别与含产生内消旋基团的单环氧化物和/或含 OH 的化合物相互反应，那么形成了可用作起偏振器的聚醚。此外，为此目的有可能简单地将二向色性染料混入聚醚中。为了制造起偏振器，本发明的液晶聚醚被涂敷在光学透明的基片上，之后，液晶聚醚层均匀平面型取向。本发明还涉及包括本发明的含染料的液晶聚醚的起偏振器。

能够添加 UV 稳定剂来增强聚醚的 UV 稳定性。

下面参考纯说明性的、非限制性的实施例来进一步说明本发明。

#### 实施例

##### 实施例 1

LC 聚醚的合成(一般方法):

在室温下向含 OH 的化合物和 5% 的  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  在二氯甲烷中的混合物中缓慢滴加已溶于二氯甲烷的环氧化物。在使用丙烯酸酯醇类的情况下，

加入一撮 Ionol®, 例如 Shell。聚合混合物被搅拌过夜和然后用固体 CaO 中和。1 小时后过滤掉 CaO。聚醚沉淀在乙醚中, 用乙醚洗涤, 和真空干燥。产率 75 - 90%。

### 环氧化物单体的合成

#### 实施例 2

##### 苯甲酸甲氧基苯酯的环氧化物(环氧化物 1)

##### 4'-羟基苯甲酸 4-甲氧基苯酚酯的制备

将 74.5g(0.6mol) 4-甲氧基苯酚, 55.3g(0.4mol) 的羟基苯甲酸, 和 1.24g(20mmol) 的硼酸溶于 750ml 甲苯中。接着滴加 2.0g (20.4mmol)  $H_2SO_4$ , 然后该混合物回流 26 小时, 其中所形成的水以共沸物的形式蒸发掉。蒸发甲苯, 反应产物两次在 200ml 乙醚/石油醚(1:1(V:V)) 中洗涤。产物两次从 400ml 乙腈中转化成结晶形式, 然后干燥。产量 56.1g(49%)。

将 42.0g(0.17mol) 的 4'-羟基苯甲酸 4-甲氧基苯酚酯, 100ml(1.25mol) 表氯醇, 和 0.35g 氯化苄基三甲基铵的混合物加热至 70 °C。接着, 经 2 小时将 6.4g(0.16mol) 氢氧化钠在 32ml 水中的溶液分配在其中。加料后在 70 °C 再继续搅拌 2 个小时。反应混合物冷却至 20 °C, 有机层与水层分离并用 50ml 水洗涤。在低于 50 °C 的温度下通过真空蒸发除去多余的表氯醇。将残余物溶于 250ml 丁醇/甲苯(1:2(V:V)) 并在 30 °C 下在 20% 氢氧化钠溶液 (1.49g) 存在下搅拌 1 小时。有机层用水洗涤几次。在真空蒸发之后, 粗产物两次从甲醇中转化成结晶形式。产量是 28.5g(55%)。

通过使用以下原料, 由用来合成以上所规定的 LC 聚醚的一般方法用苯甲酸甲氧基苯酯的环氧化物来制备聚醚:

- 1,2-乙二醇(OH-1)
- 1,6-己二醇(OH-2)
- 2,2-二甲基 - 1,3-丙二醇(OH-3)
- 甲基丙烯酸羟乙基酯(OH-4)
- (2,3-二羟基丙氧基)苯甲酸甲氧基苯酯(OH-5)

- (2,3-二羟基丙氧基)苯甲酸硝基苯酯(OH-6)

- 2,3-二羟基丙氧基硝基联苯(OH-7)

- 2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇(OH-8)

按照与 EP-A2-0550105 中的己氧基类似物相同的方式制备 OH-5 和 OH-6。

OH-7 的制备如下:

将 10.75g(0.050mol) 4-羟基-4-硝基联苯, 2.50g(0.062mol)氢氧化钠, 和 12.60g(0.060mol) solketal 甲磺酸酯在 100mlDMA 中的混合物在 135℃下加热 1 小时。在冷却至 80℃后加入 25ml 的 4N HCl。在 80℃下搅拌 30 分钟后, 将混合物冷却至室温并倾入到 800ml 水中。过滤沉淀物, 用水洗涤, 和干燥。所得到的产物从氯仿中转化成结晶形式。产量为 10.6g(73%)。

所得到的聚醚的性能列于表 I 中。在该表中环氧基/OH 基团的比例表示为 EP/OH。通过 GPC 获得分子量 Mw。

### 实施例 3

硝基联苯的环氧化物(环氧化物 2)

按照与苯甲酸甲氧基苯酯的环氧化物的合成方法类似的方式, 制备硝基联苯的环氧化物(环氧化物 2)。使用各种含 OH 的化合物, 由用来合成以上所规定的 LC 聚醚的一般方法制备聚醚。

所得到的聚醚的性能列于表 I。

### 实施例 4

苯甲酸硝基苯酯的环氧化物(环氧化物 3)

4-硝基苯基 4'-羟基苯甲酰基 环氧基丙基 醚的制备

向 56g(1mol)氢氧化钾在 225ml 水中的溶液中加入 69g(0.5mol)对-羟基苯甲酸。在室温下向这一溶液缓慢滴加 42g(0.55mol)烯丙基氯。在烯丙基氯加料之后再回流 18 小时。冷却后反应混合物分离成两层。将 28g(0.5mol)氢氧化钾在 240ml 水中的溶液加入, 整个溶液加热至形成均匀的反应混合

物为止。在再次冷却和用浓盐酸酸化后，沉淀出 4-烯丙氧基苯甲酸。这一产物用 250ml 冰醋酸重结晶。将 32g(0.18mol)干燥 4-烯丙氧基苯甲酸溶于 150ml 亚硫酸氢，加入 2 滴二甲基甲酰胺，整个溶液煮沸回流。蒸发掉亚硫酸氢，冷却后将残余物加入到 100ml 干燥二氯甲烷中。过滤后，在剧烈搅拌下在 5 - 10 ℃ 的温度下经 1 小时将二氯甲烷溶液加入到 23g 硝基苯酚 (0.166mol) 在 135ml 二氯甲烷和 34.2ml 吡啶的混合物中的溶液中。在室温下后搅拌 2 小时。将 250ml 二氯甲烷加入到反应混合物中；整个溶液两次用稀盐酸洗涤和然后洗涤至中性。在蒸发掉溶剂之后，残余物从甲醇中转化成结晶形式。产量是 37.6g(70%)。

将 10g(33mmol) 4-硝基苯基 4'-羟基苯甲酰基 烯丙基 醚溶于 50ml 二氯甲烷中，然后在氯气气氛下加入 11.2g(45.5mmol) 间-氯过苯甲酸。在室温下搅拌 24 小时后，加入 250ml 二氯甲烷，该溶液用碳酸钠溶液洗涤，然后用水洗涤至中性。在干燥和蒸发掉溶剂后，残余物从 250ml 乙醇中转化成结晶形式。产量是 8.1g(77%)。

所得到的聚醚的性能列于表 I。

表 I

环氧化物	OH 化合物	EP/OH	Tg	Tc	Mw
1	OH-1	5:1	43/48	136	3003
1	OH-1	10:1	43/49	138	3731
1	OH-2	5:1	41/50	130	3320
1	OH-3	5:1	42/47	113	3130
1	OH-3	10:1	42/48	119	3524
1	OH-4	4:1	20/25	79	1860
1	OH-4	10:1	39/44	119	3089
1	OH-5	5:1	45/51	146	2984
1	OH-5	10:1	46/52	141	3638
1	OH-8	3:1	45/54	121	3065
2	OH-7	5:1	65/70	81	2207
3	OH-6	5:1	58/63	130	3173

表 I 中数据表明, 尽管分子量较低, 本发明的聚醚具有高的 Tg 和高的 Tc。

### 实施例 5

1-(2,3-环氧基丙氧基)-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷(环氧化物 4)

3-乙酰基-1,5-二氧基-3-(对-甲氧基苯基)戊烷

将丙烯腈(53g, 1.0mol)滴加到 82g(0.5mol)对-甲氧基苯基 丙酮和 5.5ml 的氢氧化苄基三甲基铵(Triton B)在甲醇中的 40%w/v 溶液在 100g 正丁醇中的搅拌溶液中, 同时该溶液的温度保持在 10 °C 和 15 °C 之间。在反应搅拌 4 小时后, 过滤几乎为固体混合物的产物, 用甲醇洗涤, 和干燥。产量 99.2g(73%)。

3-乙酰基-3-(对-甲氧基苯基)戊烷-1,5-二羧酸

17.8g(0.44mol)NaOH, 175g 水和 40g(0.15mol) 3-乙酰基-1,5-二氧基-3-(对-甲氧基苯基)戊烷的混合物回流过夜。将浓盐酸加入到冷却的溶液中, 产物分离成油形式。将油溶在 100ml 二氯甲烷中。经放置和冷却至 0 °C 后, 纯的酸沉淀为白色固体。产量 39.5g(87%)。

4-乙酰基-4-(对-甲氧基苯基)环己酮

38.0g(0.14mol) 3-乙酰基-3-(对-甲氧基苯基)戊烷-1,5-二羧酸和 0.31g 乙酸钾在 140ml 乙酸酐中的溶液回流 2 小时。在减压下除去多余的乙酸。之后温度升高至 250 °C 以使残余物热解, 并蒸馏所形成的环己酮(压力 0.05 毫巴)。收集到 23.0g(79%)快速固化的馏出物。产物无需进一步提纯就可使用。

1-羟基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷-3-酮

23.0g(0.11mol) 4-乙酰基-4-(对-甲氧基苯基)环己酮和 19.2g (0.29mol) KOH 在 200ml 水中的溶液在 70 °C 下加热 6 小时。冷却后过滤出沉淀的产物, 用水洗涤, 和真空干燥。产量 18.9g(82%)。m.p. 159-160 °C。

1-羟基-4-(对甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷

10.0g(0.048mol) 1-羟基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷-3-酮和

7.36g(0.15mol) 胍一水合物在 40ml 三甘醇中的溶液先后在 100 °C(3 小时) 和 165 °C(15 分钟)下加热。将该溶液冷却至 60 °C, 加入同样温度的 9.28g(0.14mol) KOH 在 40ml 三甘醇中的溶液。反应器装有迪安-斯达克分水 器, 混合物在 105 °C 下加热 1 小时, 然后在 185 °C 下加热半小时。将冷 却后的溶液加入到 150ml 水中并用二氯甲烷(3 × 100ml)洗涤。合并的有机 层分别用 50ml 2N HCl 和 50ml 水洗涤, 干燥和蒸发至干。产量 7.83g(84%)。通过从甲苯中重结晶提纯产物。

#### 1-烯丙氧基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷

在 N<sub>2</sub> 下向 2.0g(10mmol) 1-羟基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷在 15ml 的已用分子筛干燥过的 DMF 中的溶液中添加 0.52g (13mmol) 的 60% NaOH 在油中的分散液。在室温下搅拌 4 小时后, 氢气的放出停止。添加 70mg(0.19mmol) 碘化四丁基铵和(滴加) 1.56g (13mmol) 烯丙基溴在 5ml DMF 中的溶液。所得到的反应混合物另外搅拌 2 小时, 倾入到 150ml 水中, 并用乙醚(3 × 50ml)洗涤。合并的有机层分别用 50ml 水和 50ml 盐 水洗涤, 干燥和蒸发至干。通过柱色谱(SiO<sub>2</sub>, 洗脱液: 乙醚)将粗产物提纯, 获得 1.0g(43%) 1-烯丙氧基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷, m.p. 62-63 °C。

#### 1-(2,3-环氧基丙氧基)-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷

在室温下将 1.0g(4.2mmol) 1-烯丙氧基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2] 辛烷和 1.9g 的 50%(5.4mmol)的间-氯过苯甲酸在 10ml 已用分子筛干燥过 的二氯甲烷中的溶液搅拌过夜。反应混合物用 10ml 二氯甲烷稀释, 分别用 10%碳酸钠水溶液(2 × 20ml), 水(20ml)和盐水(20ml)洗涤, 干燥和蒸发至 干。从甲醇中再结晶粗产物, 产量 0.15g(14%)。

### 实施例 6

#### 1-溴-4-(对-2,3-环氧基丙氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷(环氧化物 5)

#### 1-溴-4-(对-羟基苯基)双环[2,2,2]辛烷

在 0 °C 下向 2.7g(0.14mmol) 1-羟基-4-(对-甲氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷 在 50ml 已用分子筛干燥过的二氯甲烷中的溶液中滴加 8.8g(0.35mmol) 三

溴化硼在 50ml 已用分子筛干燥过的二氯甲烷中的溶液。溶液搅拌过夜和让其回到室温。将溶液倾入到 400ml 水中，用二氯甲烷萃取水相(2 × 100ml)。合并的有机层分别用 10%碳酸钠水溶液(100ml)和水(100ml)洗涤，干燥和蒸发至干。产量 3.2g(93%)。产物无需进一步提纯就可使用。

#### 1-溴-4-(对-2,3-环氧基丙氧基苯基)双环[2,2,2]辛烷

3.0g(0.12mmol) 1-溴-4-(对-羟基苯基)双环[2,2,2]辛烷和 0.023g(0.012mmol) 氯化苄基三甲基铵在 9.0g(0.99mmol)表氯醇中的溶液在 70 °C 下搅拌。1.0g(0.26mmol)NaOH 在 7.5ml 水中的溶液在 2.5 小时时间内逐渐加入，混合物搅拌过夜。加入 10ml 水和 25ml 二氯甲烷，分离出有机层，水层用二氯甲烷萃取(2 × 25ml)。合并的有机层分别用水(25ml)和盐水(25ml)洗涤，干燥和蒸发至干。粗产物从甲醇中结晶；产量：3.2g(86%)，m.p. 112-115 °C。

环氧化物 4 和 5 用于本发明的液晶聚醚中来改变由这些液晶聚醚制造的阻滞层的分散性。

#### 实施例 7 对比实施例

为了对比，用阳离子开环反应让环氧化物 1 聚合来制备聚醚，即不用含 OH 的化合物。这一对比聚醚的绝对分子量( $M_{n,abs}$ )是由有粘度检测的尺寸排阻色谱法测定的，和还测定了从 OH 端基的数目得到的分子量( $M_{n,OH}$ )。从这两种分子量的差的关联可以推断，这一聚醚含有许多副反应产物，主要是环状齐聚物(参见表 II)。从表 II 清楚地看出，对于本发明的聚醚来说两种分子量之间的差异要小得多，和从这可以推断这些聚醚含有较少的副产物环状齐聚物。在 EP/OH 比为 10:1 的情况下，发现聚合过程基本上由活化单体机理来进行，虽然，正如两种分子量之间的差异所表明的，形成了少量的环状齐聚物。所有这些可由 GPC 测量显示在 EP/OH 比为 10:1 的情况下形成环状齐聚物峰来证实。对比聚醚的 GPC 图像显示出环状齐聚物的大峰。此外，还发现对比聚醚的分子量分布太宽。在 EP/OH 比为 5:1 的情况下，获得非常窄的峰，其中环状齐聚物峰几乎不能检测到。

表 II

环氧化 物	OH 化合 物	EP/OH	Mn <sub>abs</sub> <sup>1</sup>	Mn <sub>tfaa</sub> <sup>2</sup>	Mn <sub>abs</sub> /Mn <sub>tfaa</sub>
1	OH-5	5:1	2800	2778	1.01
1	OH-5	10:1	3000	3288	0.91
1	OH-1	5:1	2700	2739	0.99
1	OH-1	10:1	3100	2980	1.04
1	-	-	1900	3272	0.58

1 绝对分子量是由有粘度检测的尺寸排阻色谱法(SEC)和马克-豪温克关系式的使用来测得的。

2 三氯乙酸酐用来将 OH 端基转化成三氯乙酰基。从对三氯乙酰基的  $\alpha$ -质子和芳族质子的积分计算 Mn<sub>tfaa</sub>。

### 实施例 8

含甲基丙烯酸酯的聚醚的交联

将 1.5g 从环氧化物 1 和 OH-4(EP/OH 4:1)获得的聚醚, 50mg 的双酚 A 二缩水甘油基醚的二丙烯酸酯和三丙二醇的二丙烯酸酯的 80/20 混合物, 和 10mg 的 Irgacure 369®, 例如 Ciba Geigy 溶于 3ml 二氯甲烷中。过滤该溶液和通过刮涂在玻璃基片上提供一层膜。该膜在各向同性相中在氮气气氛下用 UV 光辐射 1 分钟进行交联。

已经发现所得到的交联膜不再溶于二氯甲烷。交联后的 Tg 是 48/59 °C, Tc 77 °C。这表明本发明聚醚的 Tg 能够通过交联提高。

在两玻璃板之间涂敷同样材料的一层膜, 通过剪切作用获得均匀平面型取向。该膜在室温下在氮气气氛下用 UV 光辐射 1 分钟进行交联。加热至 Tc 以上和然后冷却至室温后, 该膜保持它的均匀平面型取向, 而在未取向状态下交联的膜被发现在加热至 Tc 以上后具有光散射结构。在取向的、非交联的膜被加热的情况下发现同样的现象。这表明交联增强均匀平面型取向的稳定性。

### 实施例 9



提供有丙烯酸酯端基的聚醚和交联

将 5g 从环氧化物 1 和 OH-3(EP/OH 5:1)获得的聚醚, 0.93g (6mmol) 丙烯酸异氰酸基乙酯, 一撮 Ionol®(例如 Shell), 和 3 滴二乙酸二丁基锡溶于 30ml 干燥 THF。在室温下搅拌 3 天后, 反应混合物沉淀在 500ml 乙醚中。产物用乙醚洗涤和干燥。产量是 5.0g (89%), Tg 44/49 °C, 和 Tc 87 °C。

将 0.5g 以上获得的含丙烯酸酯的聚醚和 10mg 的 Irgacure 369®, 例如 Ciba Geigy 溶于 1ml 环戊酮。过滤该溶液, 通过刮涂在玻璃基片上涂敷 7µm 厚的一层膜。该膜在各向同性相中在氮气气氛下用 UV 光辐射 1 分钟进行交联。

已经发现所得到的交联膜不再溶于二氯甲烷。Tg 是 50/60 °C, Tc 94 °C。在这一情况下 Tg 也能够通过交联提高。

### 实施例 10

在阻滞层中的使用

使用两个厚度为 100 微米的玻璃基片。这些基片上涂敷一薄层 Merck Liquicoat®PI, 在 60 °C 下预固化 15 分钟, 在 300 °C 下固化 1 小时, 然后根据 Merck® 的介绍用毡布在所需方向上摩擦。为了确保 PI 层的适当粘合性, 玻璃基片预先清洗, 使用下面操作程序:

- 用洗涤剂进行超声波清洗(Q9, Purum GmbH)
- KOH(1M), 50 °C/1 小时
- HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O(1:1:2), 60 °C/1 小时
- 在异丙醇蒸汽中回流 30 分钟。

在所有清洗步骤之间都用软化水冲洗。这是由 W.H. de Jeu 在 Physical Properties of Liquid Crystals(液晶的物理性能), 第一版, Gordon and Breach Science Publishers(高登和布瑞齐科技出版社), p.23 中描述的一个方法的变化形式。

将 OH-5 和环氧化物 1(EP/OH 5:1)的聚醚与 5wt% 手性掺杂剂(Merck CB 15®)一起溶于环戊酮。向过滤后的溶液中添加 0.5wt%(以 LC 聚醚为基

础计算)交联聚合物球(Dynospheres DL-1060®, 例如 JSR)作为间隔物。有间隔物的聚醚溶液被旋涂在两个预处理的玻璃基片上。所获得的层厚是 4 微米。两聚醚膜在 20 ℃ 的真空烘箱中干燥 16 小时。它们然后在相差 60° 的取向方向下叠放在一起并在 160 ℃ 的温度下成型。接着将样品冷却至 115 ℃, 和 5 分钟后冷却至室温。所得到的阻滞膜的质量可借助于各种光学技术来测定, 如在 E.P. Raynes, “Molecular Crystals(分子晶体)”, Liquid Crystals Letters(液晶通讯) 4(3-4)(1987), 69-75 中描述的那些。双折射是 0.17 - 0.18。

#### 模拟数据存储器的应用:

将 OH-5 和环氧化物 1(EP/OH 5:1)的聚醚溶于环戊酮中并过滤。使用计量刮刀, 将溶液涂敷在 100 微米厚的 Alu-PET(基于 Melinex 401®, 例如 ICI 上。在室温下干燥 5 分钟和在 60 ℃ 下加热 15 分钟除去溶剂。所得到的膜厚约 6 微米的膜。在液晶聚醚膜上提供一层基于 Actilane 200®(Akros Chemicals)的保护涂料。

通过加热至 134 ℃ 和立即冷却至约 20 ℃ 使该膜具有均匀的光散射性能。用热印刷头进行写入操作获得非常好的对比度。